Offert à M. Dubail pharmacien
de la part de l'auteur
Monthiers

1847

Monthiers



[illegible]

1904

DES CYANURES DOUBLES.

THÈSE

SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

(FÉVRIER 1847),

Par J.-H. MONTHIERS,

BACHELIER ÈS-SCIENCES,
MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ D'ÉMULATION POUR LES SCIENCES PHARMACEUTIQUES.



PARIS,
POUSSIELGUE, IMPRIMEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,
RUE DU CROISSANT-MONTMARTRE, 12

1847

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. ORFILA.
DUMÉRIL.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. BUSSY, Directeur.
GUIBOURT, Secrétaire, Agent comptable.
SOUBEIRAN, Professeur titulaire.

PROFESSEURS.

MM. BUSSY.	Chimie.
GAULTIER DE CLAUBRY.	Chimie.
LECANU.	Pharmacie.
CHEVALLIER.	Pharmacie.
GUIBOURT.	Histoire Naturelle.
GUILBERT.	Histoire Naturelle.
GUIART.	Botanique.
CAVENTOU.	Toxicologie.
SOUBEIRAN.	Physique.

AGRÉGÉS.

MM. BOUDET.
CHATIN.
GOBLEY.
BUIGNET.
HENRY.

NOTA. *L'Ecole ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A

mon Père, à ma Mère.

Amour filial.

A mes Sœurs.

Amitié sincère.

J. H. Mouthiers.

A

Monsieur Pelouze,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Respect et Reconnaissance.

Son élève

J. H. Mouthiers.

J'ai été conduit par certaines vues théoriques d'une part, par des réactions de l'autre, à l'étude de l'ammoniaque sur le *bleu de Prusse,* et l'année dernière j'ai eu l'honneur de présenter mes résultats à l'*Académie des sciences.*

En poursuivant mon idée première, j'ai dû essayer l'action du même gaz sur d'autres cyanures doubles, et je soumets aujourd'hui au jugement de l'Eeole de Pharmaeie mes observations sur ces eomposés. Comme il fallait toutefois lier des faits épars et leur donner le cachet d'un travail spéeial, je me suis livré à quelques recherches ayant pour but de rappeler les idées que les chimistes se sont formés sur les eyanures doubles à différentes époques. Enfin, pour ne pas aborder direetement les faits nouveaux, j'ai cru devoir indiquer aussi d'une manière rapide les propriétés générales de celui des

cyanures doubles qui se place naturellement à la tête de sa série, puis passer insensiblement aux combinaisons nouvelles qui s'y rattachent.

Telle a été la marche suivie dans ce travail.

Quant à la manière de voir qui a été adoptée j'ai choisi la théorie de M. Berzélius comme celle ayant le plus cours dans la science.

Aujourd'hui que les chimistes préoccupés d'idées nouvelles regardent notre nomenclature comme insuffisante, il n'eût peut-être pas été hors de propos d'essayer de fixer l'attention par des idées neuves. Cependant je n'ai pas voulu hasarder une notation différente de celle que l'on connaît déjà, ni donner la préférence à celles qui sont nouvellement émises, et tout en reconnaissant le mérite des novateurs je m'en suis tenu au *système dualistique*.

DES

CYANURES DOUBLES

ET DE LEUR CONSTITUTION.



L'origine scientifique des cyanures doubles est postérieure à la découverte du bleu de Prusse. C'est ce dernier corps qui a servi tout d'abord à leur prèparation, ce qui explique le nom de prussiates dont on les désigna primitivement.

En 1710 *Dicsbach* prépara accidentellement un composé qui avait la propriété de précipiter les sels de fer en bleu, et découvrit ainsi le bleu de Prusse.

Macquer, en 1752, en traitant le bleu de Prusse par une lessive de potasse, s'aperçut que la couleur bleue disparaissait et que la potasse se chargeait de la matière colorante, car avec un sel de fer elle régénérait le bleu de Prusse.

En 1772, vingt ans plus tard, *Guyton* soupçonna que cette matière colorante était due à un acide particulier qu'il appela prussique, sans toutefois le faire connaître.

Schèele parvint à isoler cet acide en 1782 ; il le fabriqua même par l'action de l'ammoniaque gazeuse sur le charbon porté au rouge.

Berthollet, en 1787, fit voir que la matière colorante du bleu de Prusse combinée à la potasse constitue un véritable sel triple dont le fer est le troisième élément. De cette époque date le nom de prussiates triples.

Vers 1791 plusieurs chimistes, tels que *Giobert*, *Vestrumb*, pensaient que l'acide prussique était une modification de l'acide phos-

phorique, parceque le bleu de Prusse retenait des phosphates que l'on retrouvait dans les cendres.

Curaudau, en 1800, a entrevu la composition du prussiate de potasse, qu'il regarda comme de l'azote carboné de potasse.

Richter, en 1801, remarqua qu'en calcinant au rouge du prussiate de potasse on lui ôte son fer et qu'on le simplifie dans sa composition.

Le docteur *Proust*, en 1806, ayant ajouté de l'alcool à une dissolution de prussiate, vit ce sel se séparer « comme une neige blanche « nacrée qui conservait tout son éclat en séchant. » Outre l'insolubilité dans l'alcool, il constata que dans le prussiate de potasse le fer était insensible aux réactifs ordinaires ; il étendit même ses recherches aux divers précipités qu'il forme avec les solutions métalliques.

Porrett, en 1814, essaya de prouver que les prussiates triples ne sont pas formés d'oxide de fer et d'acide prussique, quoique dans les produits de leur décomposition on retrouve l'un et l'autre, mais qu'ils sont composés d'un acide particulier (*acide cyazique*) et d'une base. — *Porrett* s'appuya sur ce que, lorsqu'on soumet un prussiate triple à l'action de la pile voltaïque, l'alcali apparaît au pôle négatif pendant que l'oxide de fer et l'acide prussique se manifestent au pôle positif.

Tel était l'état de la question lorsque le Mémoire de M. *Gay-Lussac*, paru en 1815, vint jeter un si grand jour sur la question. Le cyanogène, corps nouveau, fut le radical de l'acide prussique, qui désormais prit le nom d'acide cyanhydrique, et les prussiates furent des cyanhydrates doubles.

Vauquelin, en 1818, émit l'opinion que les radicaux qui peuvent décomposer l'eau à la température ordinaire donnent des hydrocyanates doubles, tandis que les autres donnent des cyanures doubles.

En 1820 M. *Berzélius*, d'après l'analyse de quelques-uns de ces composés et notamment d'après celle du cyanure double de potassium et de fer, pensa que l'on pouvait appliquer à ces sortes de sels les idées de MM. *Gay-Lussac* et *Thénard* sur les chlorures, c'est à dire les regarder comme des cyanures ou des hydrocyanates doubles,

selon qu'ils étaient anhydres ou hydratés. Le cyanure double de potassium et de fer peut prétendre aux deux noms indistinctement, car il cristallise avec trois équivalents d'eau, c'est à dire juste ce qu'il faut pour constituer un hydrocyanate; d'autre part on peut lui enlever cette eau sans altérer en rien sa composition, alors c'est un cyanure. Les idées de *Proust* ont été combattues par M. *Berzélius*, qui ne peut admettre que les cyanures doubles soient formés d'un acide particulier contenant du fer et d'une autre base. L'acide *cyazique ferruré*, suivant l'illustre chimiste Suédois, n'est pas plus admissible que la présence de la potasse dans l'acide du sel de Seignette.

Robiquet rejeta en 1821 cette idée, et plus tard M. *Gay-Lussac* admit, avec la plupart des chimistes, l'existence de l'hydracide de *Porrett*, et proposa une théorie nouvelle pour expliquer la composition des cyanures doubles. Cette théorie repose sur l'existence hypothétique du *cyanoferre*, et les autres composés s'en déduisent facilement.

$Fe\ Cy^3$	cyanoferre ou ferrocyanogène.
$Fe\ Cy^3,\ 2\ H$	acide ferrocyanhydrique. acide cyazique-ferruré de Porrett.
$Fe\ Cy^3,\ 2\ M$	cyanure double.

C'est depuis l'hypothèse ingénieuse du cyanoferre que les cyanures doubles ont pris indistinctement les noms de ferrocyanures ou cyanoferrures, et pour la commodité de la rédaction nous nous servirons fréquemment de ces dénominations.

Aujourd'hui M. *Berzélius* n'admet ni le cyanoferre ni l'hydracide de *Porrett*, qui pour lui n'est qu'un cyanure double.

$Fe\ Cy,\ 2\ H\ Cy$	acide ferrocyanhydrique. cyanure double de fer et d'hydrogène.
$Fe\ Cy,\ 2\ M\ Cy$	cyanure double. cyanoferrure.

De sorte que pour ce chimiste, les cyanoferrures sont des combi-

naisons d'un proto-cyanure de fer avec deux équivalents d'un cyanure quelconque.

Graham s'est aussi occupé de la question, et a voulu l'expliquer d'une manière différente. Suivant lui les cyanoferrures sont formés d'un radical hypothétique, la *prussine*, qui serait le résultat de la condensation de trois équivalents de cyanogène. La prussine, se combinant à trois équivalents d'hydrogène également condensés, formerait un certain acide également hypothétique, et les autres composés se déduiraient comme il suit :

3 Cy	prussine.
3 Cy H	acide prussine-hydrique.
3 Cy $\left\{ \begin{array}{l} 2\ H \\ Fe \end{array} \right.$	acide ferro-cyanhydrique.
3 Cy $\left\{ \begin{array}{l} 2\ M \\ Fe \end{array} \right.$	cyanoferrure.

On sait qu'en 1830 *Robiquet* avait émis l'opinion qu'il pouvait bien exister plusieurs acides prussiques, en s'appuyant sur l'altérabilité variable de cet acide. C'est, on peut le dire, l'idée mère du système de *Graham*.

J'ai indiqué les travaux les plus importants publiés à différentes époques sur les cyanures doubles ; j'ai présenté aussi les principales théories auxquels ils ont donné lieu. Je vais maintenant entrer dans l'étude des cyanoferrures.

ÉTUDE DES CYANOFERRURES.

Cyanoferrure de Potassium.

Autrefois on obtenait ce sel en calcinant des matières animales, telles que de la corne, de la laine, du sang desséché avec du carbonate de potasse. Le produit, dissout dans l'eau, était traité par le sulfate de fer jusqu'au point où le bleu de Prusse formé ne disparaissait plus. La liqueur était ensuite évaporée et abandonnée à elle-même. La réaction indiquée s'exprime ainsi :

$$3\,K, Cy + FeO\,SO^3 + aq.$$
$$= Fe\,Cy, 2\,K\,Cy + aq. \quad \text{cyanofurrure de patassium.}$$
$$+ KO\,SO^3$$

Une des grandes difficultés de ce procédé était de priver entièrement le cyanoferrure de sulfate de potasse, et il fallait plusieurs cristallisations successives pour y parvenir.

Aujourd'hui on prépare ce sel en calcinant les mêmes matières azotées dans des vases en fer avec deux ou trois parties de carbonate de potasse. La matière du vase est attaquée, ce qui rend inutile l'addition d'un sel de fer. Le cyanoferrure est dissout dans l'eau et mis à cristalliser comme dans le cas précédent, et il n'est pas rare que le produit soit encore souillé de sulfate de potasse apporté accidentellement par le carbonate commercial.

Si l'on veut produire ce sel en petit, il y a plusieurs moyens. Le procédé si ancien de *Macquer* donne un cyanoferrure assez pur. Il suffit, ainsi que nous l'avons dit, de mettre en contact le bleu de Prusse avec une lessive de potasse, de filtrer et de faire cristalliser.

Kuhlmann a proposé de faire passer du gaz ammoniac sur du

charbon porté au rouge dans un tube de porcelaine : on sait que le gaz alcalin, sous cette influence, est décomposé, qu'il se forme de l'acide cyanhydrique et de l'hydrogène carboné.

$$2\,Az\,H^3 + 4\,C$$
$$= C^2\,Az\,H$$
$$+ 2\,C\,H.$$

Une dissolution de potasse tenant en suspension du peroxide de fer absorbe l'acide cyanhydrique, et il se forme ainsi du cyanoferrure de potassium. *Schèele*, en 1782, préparait l'acide prussique par la décomposition de l'ammoniaque de la même façon, et *Clouet*, en 1791, recueillait les mêmes gaz dans des flacons contenant des solutions vitrioliques et obtenait ainsi le bleu de Prusse.

Le commerce nous offre le cyanoferrure de potassium cristallisé en prismes raccourcis, modifiés sur les arêtes et les angles. Il contient alors trois équivalents d'eau que la chaleur lui enlève facilement. Sa couleur en masse est d'un jaune citron, quelquefois rougeâtre, d'autres fois verdâtre. En petits cristaux il est blanc, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, inaltérable à la température ordinaire, il se décompose au rouge en carbure de fer et cyanure alcalin. Il est bon de remarquer en passant que les cyanures métalliques sont tous décomposables par la chaleur, tandis que les cyanures alcalins résistent.

La plupart des dissolutions métalliques donnent avec ce sel un précipité caractéristique pour quelques-uns, propriété que l'on a mise à profit dans l'analyse. Dans cette réaction les deux équivalents de potassium sont remplacés par deux équivalents de métal.

$$2\,MO\,SO^3 + Fe\,Cy,\,2\,K\,Cy,\,aq.$$
$$= 2\,KO\,SO^3$$
$$+ Fe\,Cy,\,2\,M\,Cy,\,aq.$$

Les acides décomposent le cyanoferrure de potassium en chassant l'acide cyanhydrique ; mais encore faut-il que ces acides aient une

certaine énergie. Les alcalis fixes n'ont aucune action, et l'ammoniaque ne se combine pas à ce sel.

Depuis longtemps on sait qu'il n'est pas dangereux pour l'économie animale. Le docteur *Emmer* avait remarqué qu'on pouvait l'administrer à petites doses ; en 1812, le docteur *Wollaston* observa que de l'estomac ce sel passait dans la vessie sans entrer dans le sang. En France, aujourd'hui, on ne l'emploie guère à l'intérieur, mais il est des pays où on l'administre comme purgatif à la dose énorme de quarante-cinq grammes.

Après avoir rappelé les propriétés du cyanure double de fer et de potassium, nous allons passer à une autre sorte de cyanoferrure dans lequel le potassium est remplacé par un métal proprement dit, et nous arriverons ainsi naturellement à quelques composés nouveaux.

Cyanoferrure de cuivre.

Les sels de cuivre sont précipités en rouge marron par le cyanoferrure de potassium. La coloration est caractéristique au point qu'on la met constamment en usage dans l'analyse pour reconnaître soit l'un soit l'autre de ces corps.

Le cyanoferrure recueilli sur un filtre demande à être lavé avec beaucoup de soin, sans quoi il retiendrait de la potasse qui adhère en général à ces sortes de composés ; il vaut même mieux les laver par décantation à l'eau distillée tiède avant de le jeter sur le filtre.

Desséché dans le vide, il retient toujours neuf équivalents d'eau d'après les analyses que j'ai fait, de sorte que sa composition sera :

$$Fe\,Cy,\ 2\,Cu\,Cy,\ 9\,HO.$$

J'ai vu que desséché dans une étuve à la température de 100 degrés environ, il perdait une quantité d'eau plus considérable, mais

qu'il ne tardait pas à la reprendre lorsqu'on l'abandonnait à l'air libre.

Les acides minéraux le décomposent en éliminant l'acide cyanhydrique, les alcalis régénèrent les cyanoferrures alcalins. Quant à l'ammoniaque elle s'y combine pour former certains sels à l'étude desquels nous arrivons, et comme c'est la partie nouvelle de mon travail, je vais entrer dans quelques détails.

Cyanoferrure de cuivre ammoniacal.

J'ai varié le mode d'action de l'ammoniaque sur le cyanoferrure de cuivre, et je suis arrivé à divers résultats. Mais pour procéder avec ordre j'examinerai d'abord l'action d'une dissolution d'un sel de cuivre ammoniacal sur le cyanoferrure de potassium. Le précipité qui se forme dans cette circonstance est cristallin et retient énergiquement l'ammoniaque. Sa nuance n'est plus marron, mais d'un jaune clair. Il présente les caractères chimiques suivants :

Chauffé, il ne se décompose pas jusqu'à la température de 100 degrés ; vers 130 il commence à se dégager de l'ammoniaque ; puis à mesure que la température s'élève on aperçoit du cyanhydrate de la même base qui cristallise dans la partie supérieure du tube dans lequel on fait l'expérience. L'élévation de température et le contact de l'air réunis forment du bleu de Prusse.

L'action des alcalis fixes à froid et à chaud est de dégager l'ammoniaque en totalité, et il se forme du cyanoferrure de potassium.

Les acides concentrés agissent sur ce composé comme sur les autres cyanures doubles, c'est à dire qu'il se dégage de l'acide cyanhydrique, surtout si l'on élève la température. Les acides faibles se combinent avec l'ammoniaque ; la teinte jaune clair devient rouge cramoisi , et le cyanoferrure de cuivre ordinaire est régénéré. Cette

propriété des acides faibles pourra avoir quelque importance si ce sel est jamais employé dans la teinture, car elle permettra, par son application, de varier les nuances.

J'ai desséché ce cyanoferrure avec beaucoup de soin dans la machine pneumatique sur l'acide sulfurique, ou dans l'étuve à huile à une température qui n'a jamais dépassé cent degrés, et sa composition m'a paru être la même dans les deux cas. Je donne ici des nombres qui sont une moyenne de plusieurs expériences.

	Équivalent.	Théorie.	Expérience.
Fe. . . .	350	13,88	13,80
Cu^2. . . .	792	29,50	29,10
C^6. . . .	450	16,92	16,81
Az^5. . . .	875	32,93	32,26
H^7. . . .	87,5	3.30	3,27
O. . . .	100	4,17	4,76
	2654,5	100,00	100,00

De ces nombres on a déduit la formule

$$Fe\,Cy,\ 2\,Cu\,Cy,\ 2\,Az\,H^3,\ HO.$$

La réaction est facile à établir. Prenons l'azotate de cuivre ammoniacal qui, d'après *Robert Kane*, quelle que soit d'ailleurs la manière de grouper les éléments, a la composition

$$2\,(2\,Az\,H^3)\,Cu\,O,\ Az\,O^5 + Fe\,Cy,\ 2\,K\,Cy,\ aq.$$
$$= Fe\,Cy,\ 2\,Cu\,Cy,\ 2\,Az\,H^3,\ HO.$$
$$+ 2\,Az\,O^5,\ KO.$$
$$+ 2\,Az\,H^3,\ aq.$$

La théorie confirme l'expérience pour ce qui est de la formation du sel ; de plus elle indique qu'il doit y avoir un dégagement d'ammoniaque, ce qui a lieu en effet.

Cyanoferrure de cuivre Bi-ammoniacal.

Voulant savoir si le sel dont je viens de parler était la seule combinaison que le cyanoferrure fît avec l'ammoniaque, je le soumis à l'action du gaz alcalin. Le gaz ainsi que le composé étaient également secs, et il n'y eut pas apparence de combinaison, quant à la balance, elle n'accusait aucune augmentation sensible de poids. L'expérience a été tentée de nouveau sur le même sel humide, et avec plus de succès cette fois. J'ai constaté une élévation de température remarquable, et un changement de couleur qui passa du jaune clair au vert le plus beau. Le cyanure vert, retiré du tube après l'expérience, et mis sur une feuille de papier, s'est décomposé en peu de temps, sa nuance verte est redevenue jaune claire, et il restait le composé d'où j'étais parti. On a vu que c'était sous l'influence de l'humidité que ce sel prenait naissance.

J'ai préféré former ce nouveau composé en faisant passer le gaz ammoniacal sur le cyanoferrure de cuivre marron. La quantité considérable d'eau de combinaison de ce corps est très favorable à la formation du cyanure vert. Aussitôt que le gaz arrive et se trouve en contact, le cyanure marron s'échauffe au point que la main ne peut maintenir le tube, une grande quantité d'eau se dégage, et la nuance passe du marron au vert comme dans le premier cas.

Ce sel très instable ne peut exister qu'au sein même du gaz ammoniac ou dans un flacon bien bouché, car à l'air il se décompose en abandonnant une partie de l'alcali auquel il s'était combiné.

On comprend que la très grande altérabilité du cyanure vert dont nous nous occupons a dû être un obstacle pour l'analyse, et qu'elle n'a pu être faite par les moyens ordinaires. Mais on a déduit sa composition d'un manière tout aussi exacte d'après l'absorption du

gaz ammoniacal. Voici comment a été faite l'expérience. Dans un tube de verre on a mis un certain poids de cyanoferrure de cuivre ordinaire, ce sel en occupait le centre et de petits tampons d'amiante l'y maintenaient. Les extrémités du tube étaient remplis par de la baryte caustique, et fermés par de nouveaux bouchons d'amiante. Ainsi préparé, le tout a été porté dans la balance, puis on a soumis la matière à un courant de gaz ammoniac, desséchée et purifiée sur une longue colonne de chaux. La baryte, comme on le voit, était destinée à absorber toute l'eau que le sel abandonnait afin d'éviter toute cause d'erreur. Lorsque le tube n'a plus varié de poids, l'on a regardé la saturation du sel comme étant complète.

Voici le résultat de plusieurs expériences :

1°	2gr.,50	ont absorbé. . .	0,972
2°	3,	. . . .	1,180
3°	1,	. . . .	0,391

Ces nombres, calculés d'après la composition que nous avons admise du cyanoferrure de cuivre ordinaire, nous ont conduit à la formule

$$\text{Fe Cy, 2 Cu Cy, 4 Az H}^3\text{. aq.}$$

On peut faire l'expérience d'une autre manière, par la méthode des volumes. On prend pour cela une cloche graduée contenant une quantité déterminée de gaz ammoniac, et l'on fait passer dans cette cloche un poids connu de cyanoferrure marron. Ce moyen, sur lequel je n'insiste pas, mais que je mentionne seulement comme réalisable, réussit moins bien; il présente d'ailleurs des difficultés qui deviennent des causes d'erreurs plus ou moins grandes. Il est d'abord assez difficile de faire passer dans le gaz une quantité exacte de sel, il est vrai qu'on peut éviter la perte en l'enfermant dans un

papier, mais alors il y a dans le plis de ce dernier une portion de sel que le gaz n'atteint pas. Une seconde cause d'erreurs est l'humidité qui se développe dans la combinaison de l'ammoniaque au cyanure double, et qui dissout nécessairement une portion du gaz. Certains alcalis peuvent servir comme desséchants, mais si une portion du sel est par hasard en contact avec eux il est immédiatement détruit. Ces causes d'erreurs n'existent pas dans le premier procédé, ce qui me l'a fait préférer au second, qui, je dois le dire, ne m'a jamais donné le même résultat.

J'ai étendu l'étude de l'action de l'ammoniaque sur d'autres composés encore, et principalement sur ceux dont les oxides sont solubles dans le gaz alcalin. En particulier j'ai examiné les cyanoferrures de zinc et d'argent, mais leur point de décomposition coïncident, ils sont ordinairement cristallins comme celui de cuivre, l'action des acides et des alcalis fixes est la même sur l'un et sur l'autre de ces sels, leur composition ne diffère pas, de sorte qu il m'a paru inutile de présenter ici l'histoire de composés entièrement identiques. Si je me suis attaché au cyanure double de fer et de cuivre ammoniacal, c'est qu'il est remarquable soit par sa forme cristalline, soit par sa nuance totalement différente de celle du cyanure double ordinaire. Enfin un autre motif qui m'a déterminé c'est la facilité, la rapidité et l'exactitude avec laquelle on analyse maintenant les sels de cuivre par le procédé de M. *Pelouze*. A l'occasion de ce procédé je ferai la remarque que lorsqu'on veut faire l'expérience sur un cyanure, il faut avoir soin de le détruire complétement soit par la chaleur, soit par les acides avec une ébullition prolongée, sans quoi on n'arriverait pas à un résultat exact.

L'action de l'ammoniaque sur le bleu de Prusse, qui lui aussi tient sa place dans les cyanoferrures, est des plus remarquables. Avant d'entrer dans quelques détails à cet égard, je vais présenter ici une monographie de cet intéressant composé qui a tant et si longtemps

exercé la sagacité des savants. On verra dans ce exposé chronologique les idées acquérir un degré de précision plus grand à mesure que l'on avance, et il est à présumer que le temps les modifiera encore lorsqu'on voit aujourd'hui des chimistes des plus distingués avoir des doutes sur l'exacte composition de cet cyanure double.

BLEU DE PRUSSE.

La découverte du bleu de Prusse est due à un fabricant de Berlin nommé *Diesbach*, elle date de 1710. Depuis cette époque jusqu'au moment où M. *Gay-Lussac* a fait connaître le cyanogène la plus grande incertitude a régné sur la nature de ce composé. Ceci explique pourquoi le commerce qui s'en est emparé nous offre sous ce nom un produit dans un état d'altération telle, que le bleu de Prusse n'y entre même pas pour le quart de la totalité.

En 1752 *Macquer* fit sur le bleu de Prusse un travail que l'on peut considérer comme le plus important qui ait été fait depuis l'époque de sa découverte. L'auteur remarqua que les alcalis se chargent de la matière colorante du bleu en abandonnant une substance jaunâtre. Il vit encore que la potasse chargée de la matière colorante était apte à régénérer le bleu avec un sel de fer. *Macquer* croyait que le bleu de Prusse était formé par l'union de l'oxide de fer avec une matière inflammable qui par la calcination se changeait en alcali volatil et charbon.

En 1782 *Schèele* parvint à isoler l'acide du bleu de Prusse, et conclut de ses expériences qu'il résultait de l'union de l'ammoniaque avec une matière charbonneuse.

Proust, en 1806, recueillit et examina la plupart des travaux faits sur le bleu de Prusse jusqu'à lui. Il prépara du bleu sans alumine, et regarda ce dernier corps comme un « *ingrédient passif* » du bleu commercial. Il calcina le bleu pur, et remarqua que l'oxide de fer qui en provenait obéissait à l'aimant.

Ce fut en 1815 que M. *Gay-Lussac* fit paraître un très remarquable mémoire sur l'acide prussique, dont le résultat fut de fixer d'une manière définitive la composition exacte de cet acide. M. *Gay-Lussac* pensait alors avec *Proust* que le bleu de Prusse ne renferme point

d'alcali et que c'est une combinaison simple. Alors, dit-il, il faut le regarder comme un hydrocyanate ou un cyanure de fer. Par la distillation on obtient constamment de l'acide carbonique, de l'acide cyanhydrique ou même de l'ammoniaque, il faut donc qu'il contienne de l'hydrogène et de l'oxigène, mais comme on peut supposer qu'il n'a pas été suffisamment desséché, on peut le classer parmi les cyanures, et l'auteur penche pour cette dernière probabilité.

Vauquelin émit l'opinion, en 1818, que c'était un hydrocyanate et non un cyanure, parcequ'en le brûlant il avait obtenu de l'hydrocyanate d'ammoniaque, il pensait en conséquence que l'eau du bleu de Prusse était de l'eau de combinaison.

En 1819 *Robiquet* fit paraître un mémoire, très détaillé dans lequel il conclut que le bleu de Prusse et en général tous les prussiates sont formés d'un cyanure et d'un hydrocyanate; il ajouta qu'il lui paraissait probable que la couleur de ce corps était due à l'eau.

L'année suivante M. *Berzélius* reprit la question, et ses expériences l'ont conduit à admettre que c'était un hydrocyanate ferroso-ferrique.

Robiquet, en 1830, essaya d'expliquer que la composition variable de ce corps était due au degré d'oxidation du fer. Suivant lui, il y aurait une différence de composition entre le bleu de Prusse préparé avec un protosel et un persel de fer. Il pensait, d'après une ancienne expérience de *Proust*, que lorsque le fer n'était pas en maximum le composé retenait toujours une portion de cyanure alcalin correspondante au degré d'oxidation. *Proust* avait en effet admis que le bleu préparé avec le cyanoferrure de potassium et un protosel de fer retenait de la potasse lorsqu'il était blanc, et qu'en passant au maximum d'oxidation le fer abandonnait l'alcali.

En 1831 M. *Gay-Lussac* trouva que le bleu de Prusse même le mieux préparé contenait toujours du cyanure double de fer et de potassium que le lavage n'enlevait jamais parfaitement.

M. *Chevreul* a publié en 1837 des observations fort intéressantes qu'il n'est pas inutile de rappeler dans l'histoire de ce composé. Des étoffes teintes avec le bleu de Prusse ont été soumises à l'in-

fluence de la lumière dans le vide, au bout de quelque temps les étoffes étaient décolorées, et à l'air redevenaient bleues. La chaleur et le vide agissent de même pourvu que la température n'excède pas 170°. L'ébullition des mêmes étoffes dans l'eau les a décoloré. Toutes les fois que le bleu de Prusse blanchit, quelle que soit la méthode employée, M. *Chevreul* a constaté une perte de cyanogène, mais en si minime quantité qu'il est bien difficile de saisir l'altération qu'il subit. Le même chimiste n'est pas éloigné de croire que ces décolorations et colorations successives peuvent dépendre autant d'un arrangement particulier des molécules que d'une perte de cyanogène et d'une absorption d'oxigène.

Enfin son travail se termina par cette observation qu'à une température donnée et dans le vide on peut distiller le bleu de Prusse sans avoir d'ammoniaque, mais bien de l'eau et de l'acide cyanhydrique. Cette température serait entre 160 et 180 degrés.

Aujourd'hui les chimistes sont à peu près d'accord sur la composition du bleu de Prusse, et après de nombreuses analyses concordantes, on est arrivé à lui donner la composition élémentaire.

$$Fe^7.\ Cy^9,\ 19\ HO.$$

M. *Berzélius* répartit les éléments de telle sorte qu'il le regarde comme formé de trois équivalents de proto-cyanure et de deux de percyanure de fer.

$$3\ Fe\ Cy,\ 2\ Fe^2\ Cy^3,\ 9\ HO.$$

La méthode fort ancienne de *Macquer* pour la préparation du bleu de Prusse est à peu de chose près encore en usage aujourd'hui. Elle consiste à précipiter un sel de fer par le cyanoferrure de potassium. On a fait depuis longtemps la remarque que le bleu de Prusse ainsi préparé n'était pas chimiquement pur et que les cendres possédaient toujours une réaction alcaline.

Dans ces derniers temps, M. *Pelouze* a proposé un moyen pour

obtenir un bleu plus pur. Il suffit pour cela d'exposer à l'air en élevant la température le cyanide vert que ce chimiste a obtenu en faisant passer du chlore jusqu'à refus dans du cyanoferrure de potassium. La réaction est des plus simples à établir ; prenons sept équivalents du cyanide vert, enlevons-lui un équivalent de cyanogène et un équivalent d'eau, il nous restera trois équivalents de bleu de Prusse.

$$\begin{aligned} &7\ (Fe^3\,Cy^4,\ 4\ HO) \\ &= 3\ (Fe\ Cy,\ 2\ Fe^2\,Cy^3,\ 9\ HO)\ \text{bleu de Prusse.} \\ &+ Cy \\ &+ HO \end{aligned}$$

On voit qu'ici il n'y a pas de cause d'impureté possible pour ce qui regarde les cendres alcalines, mais un dégagement d'acide cyanhydrique donne une quantité correspondante de péroxide de fer que l'on ne peut guère éviter.

Les acides minéraux étendus ne décomposent pas le bleu de Prusse, et l'acide azotique particulièrement lui donne cet aspect rouge foncé cuivré qu'on recherche. Les mêmes acides concentrés le décomposent, les acides sulfurique et chlorhydrique forment avec lui un composé blanc gélatineux qui régénère le bleu de Prusse si l'on vient à étendre d'eau. Quelques métaux, l'hydrogène sulfuré blanchissent ce corps. A l'air il ne se décompose pas, même lorsqu'on porte la température jusqu'à cent degrés, au-delà il donne une odeur prussique de plus en plus sensible, enfin on peut recueillir des produits ammoniacaux et comme résidu du carbure de fer.

L'oxide de mercure le décompose même à froid, le tartrate d'ammoniac le dissout, la potasse et les alcalis forment un précipité de peroxide de fer et un cyanoferrure alcalin.

Action de l'Ammoniaque sur le Bleu de Prusse.

J'avais lu que les étoffes teintes par le bleu de Prusse et exposées aux vapeurs ammoniacales ehangeaient de nuances en passant du bleu au violet. C'est de cette expérienec que je suis parti, en eherchant à isoler le eomposé violet dont l'ammoniaque, suivant moi, devait faire partie. Je vais exposer les résultats auxquels je suis arrivé.

L'ammoniac liquide, à la manière des alealis, déeompose le bleu de Prusse. Une partie du fer passe à l'état de sesqui-oxide, et l'autre à l'état de cyanure double de fer et d'ammonium. Mes expérienees prouvent que ees produits sont l'expression d'une réaction finale et qu'intermédiairement on peut obtenir un composé complexe, nouveau bleu de Prusse, dont l'ammoniaque est un des éléments eonstituants. Un excès d'ammoniaque peut déeomposer ee nouveau produit, ce qui explique pourquoi il a jusqu'iei éehappé à l'attention des chimistes.

J'ai vainement tenté de préparer le bleu ammoniacal en traitant directement le bleu de Prusse tout fait par l'ammoniaque liquide ; toutefois j'ai pu l'obtenir, eneore bien que très impur et en quantité très minime, en faisant passer l'ammoniaque desséchée sur le bleu de Prusse également sec. Le proeédé que je vais déerire m'a eonstamment réussi, il est d'ailleurs d'une exéeution faeile.

Dans une dissolution de proto-chlorure de fer préparé avee de l'aeide chlorhydrique et du fer presque pur, que le eommerce donne sous le nom de fils de elavecin, on verse un exeès d'ammoniaque liquide, et on jette le tout sur un filtre. Ce filtre doit reposer sur un entonnoir dont la douille plonge dans une dissolution chaude de eyanure double de fer et de potassium. Au moment du mélange des deux liquides, il se forme un précipité parfaitement blanc, qui à l'air s'oxide et devient bleu, comme ferait le proto-cyanure de fer ordinaire. Cela fait, on met le précipité en contaet avee le tartrate d'ammoniaque, ce sel dissout très bien, même à froid, le sesqui-oxide de fer formé simultanément dans la préparation du bleu. On main-

tient le tout pendant quelques heures à la température de 60 à 80 degrés, on lave plusieurs fois à l'eau distillée, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne troublent plus par les réactifs. On obtient ainsi un précipité d'une nuance très pure que l'on peut sécher à l'étuve.

Le bleu ammoniacal ainsi préparé se présente sous forme d'une poudre d'un bleu légèrement violacé qui, par la calcination, laisse cinquante pour cent de sesqui-oxide de fer, dont la réaction n'est nullement alcaline comme l'est presque toujours celle du bleu de Prusse, excepté toutefois, comme nous l'avons dit, celui qui a été préparé par la méthode de M. *Pelouze*.

Chauffé à 100 degrés, le bleu ammoniacal commence à donner des vapeurs d'acide cyanhydrique, et ce n'est guère que vers 160 degrés que la décomposition est sensible, jusque là l'ammoniaque n'a pas été éliminée et la couleur n'a subi aucune modification. La potasse, les alcalis fixes, même à froid, le décomposent immédiatement, l'ammoniaque se dégage et le sesqui-oxide de fer se sépare. Quant à l'ammoniaque liquide, son action est très lente et peu sensible, à moins que la solution ne soit très concentrée, encore faut-il plusieurs heures pour qu'elle soit appréciable.

Le mode d'altération que lui font subir les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique, l'eau régale est la même que sur le bleu de Prusse, cependant l'on peut dire que le bleu ammoniacal est plus stable que le bleu ordinaire.

A froid l'oxide rouge de mercure détruit le bleu de Prusse en quelques heures, dans les mêmes circonstances le bleu ammoniacal résiste, et ce n'est qu'au bout de quelques jours qu'il perd sa couleur; ajoutons qu'à la température de l'ébullition il se décompose rapidement.

Le tartrate d'ammoniaque, qui possède la propriété très remarquable de dissoudre complétement et à froid le bleu de Prusse, *n'attaque ni à froid ni à chaud le bleu ammoniacal;* j'insiste sur cette circonstance qui fournit un caractère très net pour distinguer facilement le nouveau composé des divers bleus de Prusse ordinaires.

L'analyse du bleu ammoniacal bien pur m'a donné les nombres suivants :

Moyenne de plusieurs expériences.

Fer (1)	3500
Azote (2).	3010
Carbone (3).	1920
Hydrogène (4)	360
Oxigène (5).	1210
	10000

De ces nombres on a déduit la formule

$$3\ Fe\ Cy,\ 2\ Fe^2\ Cy^3\ 3\ Az\ H^3,\ 9\ HO.$$

	Équivalent.	Théorie.	Expérience.
Fe^7, . . .	2450	348	350
C^{18}, . . .	1350	192	192
Az^{12}, . . .	2100	298	301
H^{18}, . . .	225	32	36
O^9, . . .	900	128	121
	7025	998	1000

(1) Fer
1° 1 gr. laisse de résidu. 0, 500
2° 1 de sesqui-oxide. 0, 495
3° 0, 50. . . . . 0, 248

Le résidu était repris par l'acide azotique ou l'azotate d'ammoniaque pur et calciné de nouveau.

(2) Azote
1° 0, 50 ont donné de gaz 119 centim. cubes.
2° 0, 60 . . . . 142 »

qui, ramenés par le calcul à la pression normale 0,760 et à la température de 0°, donnent en poids,

1° pour 100 0,3020
2°. 0,3018

(3) Carbone
1° 0, 50 ont donné en carbone 0, 0990
2° 0, 50 . . . . 0, 0980
3° 0, 50 . . . . 0, 1000

(4) Hydrogène
1° 0, 50 ont donné 0, 018
2° 0, 50 . . . . 0, 022
3° 0, 50 . . . . 0, 019

(5) L'oxigène a été analysé par différence.

La formation du bleu de Prusse ammoniacal par le procédé que j'ai décrit est la même que celle du bleu de Prusse ordinaire, avec cette différence que dans un cas c'est du protocyanure de fer qui se forme et s'oxide, tandis que dans l'autre c'est du protocyanure ammoniacal.

L'équation suivante explique clairement cette réaction.

$$3\,(Fe\,Cy,\ 2\,K\,Cy) + 6\,Fe\,Cl + 9\,Az\,H^3 + aq.$$
$$= 9\,(Fe\,Az\,H^3\,Cy,\ aq.)\ \text{protocyanure de fer ammoniacal.}$$
$$+ 6\,K\,Cl.$$

On peut concevoir que le protocyanure éphémère se décompose ensuite en

$$3\,Fe\,Az\,H^3\,Cy,\ 2\,Fe^2\,Cy^3,\ 9\,HO.$$
$$+ Fe^2\,O^3.$$
$$+ 6\,Az\,A^3.$$

On voit que les trois équivalents d'ammoniaque de ce sel peuvent être considérés comme faisant partie du protocyanure de fer, et si l'on cherche à en tirer une conséquence sur le groupement des éléments du bleu de Prusse, on est porté à admettre la théorie de M. Berzélius plutôt que toute autre.

ÉTUDE DES CYANIFERRURES.

Cyaniferrure de Potassium.

Il est une autre classe de cyanures doubles connue sous le nom de cyaniferrure, et qui a été découverte par *L. Gmélin.* Ces composés ont la plus grande analogie avec les cyanoferrures et on a fait les mêmes hypothèses pour expliquer leur constitution. M. *Gay-Lussac,* qui a proposé le ferrocyanogène pour les composés dont nous nous sommes occupés, propose pour ceux-ci le ferricyanogène.

$Fe\,Cy^3$,	ferrocyanogène.	$Fe^2\,Cy^6$,	ferricyanogène.
$Fe\,Cy^3\,2\,M$,	ferrocyanure.	$Fe^2\,Cy^6\,3\,M$,	ferricyanure.

M. Berzélius admet que ce sont toujours des cyanures doubles, et pour lui le cyaniferrure de potassium est composé ainsi qu'il suit :

$$Fe^2\,Cy^3,\ 3\,K\,Cy.$$

Ce sel s'obtient facilement en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de cyanoferrure de potassium jusqu'à ce que les persels de fer ne soient plus précipités. Dans cette réaction le chlore s'empare du quart du potassium :

$$2\,(Fe\,Cy,\ 2\,K\,Cy) + Cl,$$
$$= Fe^2\,Cy^3,\ 3\,K\,Cy,$$
$$+ K\,Cl.$$

La liqueur laisse déposer de très beaux cristaux, du sel rouge de *Gmélin*, quelquefois salis par le cyanide vert de M. *Pelouze,* si l'action du chlore a été trop prolongée. On purifie ce sel en ajoutant à

la dissolution tout simplement quelques gouttes d'ammoniaque et filtrant. Le cyaniferrure de potassium est anhydre, soluble dans l'eau et inaltérable à l'air ; comme le cyanoferrure il forme avec les solutions métalliques des précipités caractéristiques dans lesquels le potassium est remplacé par le métal; c'est même un des réactifs les plus employés pour reconnaître si le fer est au minimum ou au maximum, car dans le premier cas il y a formation de bleu de Prusse et dans le second pas de précipité.

La chaleur le décompose, et comme produits de l'action finale on obtient du carbure de fer et du cyanure de potassium.

Les acides minéraux en dégagent l'acide cyanhydrique.

L'action des alcalis sur ce corps est des plus intéressantes, elle a été examinée pour ce qui regarde les alcalis fixes par M. *Boudault.*

La potasse, sous l'influence du cyaniferrure de potassium, peut agir comme oxidant. En effet, dit M. *Boudault*, je considère ce sel comme du cyanoferrure moins du potassium, et par conséquent comme possédant un équivalent de cyanogène libre.

$$
\begin{aligned}
& Fe^2\,Cy^3,\ 3\,K\,Cy + KO, \\
= & \ 2\,(Fe\,Cy,\ 2\,K\,Cy), \\
+ & \ O.
\end{aligned}
$$

J'ai examiné l'action de l'ammoniaque sur le cyaniferrure de potassium, et lorsqu'on met en présence ces deux corps, le sel repasse à l'état de cyanoferrure comme dans le cas des alcalis fixes, mais l'oxigène ne pouvant rester libre en présence de l'ammoniaque, cette dernière est décomposée. Dans cette expérience il se dégage autant d'équivalents d'azote qu'il y a de fois deux équivalents de cyaniferrure de potassium. La réaction s'explique aussi facilement que la précédente par l'emploi des formules :

$$
\begin{aligned}
& 6\,(Fe^2\,Cy^3,\ 3\,K\,Cy) + 8\,Az\,H^4\,O, \\
= & \ 9\,(Fe\ Cy,\ 2\,K\,Cy, \\
+ & \ 3\,(Fe\ Cy,\ 2\,Az\,H^4\,Cy), \\
+ & \ 2\,Az\,H^4\,O, \\
+ & \ 6\,O.
\end{aligned}
$$

On voit que les 6 équivalents d'oxigène libre vont agir sur 2 équivalents d'ammoniaque et dégager 2 équivalents d'azote de la manière suivante :

$$2\,Az\,H^4\,O + 6\,O,$$
$$= 8\,HO,$$
$$+ 2\,Az.$$

Cette décomposition fort intéressante, et qui n'avait jamais été remarquée, peut être assimilée à celle du chlore sur le gaz ammoniac. Ce moyen pourrait être utile non pas dans l'analyse quantitative, mais bien pour reconnaître un cyaniferrure. Il ne serait peut-être pas non plus impossible qu'il se formât dans cette réaction des corps particuliers, mais j'insiste surtout sur cette élimination d'azote qui se fait même à froid.

Ici se bornent mes recherches sur les cyanures doubles dans lesquels le fer entre à un état si singulier. Je terminerai ce travail par les expériences que j'ai tentées sur les cupro-cyanures.

ÉTUDE DES CUPROCYANURES.

Cuprocyanure de Potassium.

Nous avons vu le proto-cyanure de fer se combiner avec le cyanure de potassium et donner un cyanure double cristallisable. Le fer n'est pas le seul métal qui jouisse de cette propriété. On a signalé des platino-cyanures, des argento-cyanures, des cupro-cyanures et autres. Les chimistes se sont en général fort peu occupés de ces différentes classes de sels, il y a tout lieu de croire pourtant qu'elles présenteraient autant d'intérêt que la série des cyanures doubles de fer et de potassium.

Les cupro-cyanures offrent la plus grande analogie avec les ferrocyanures quant à leurs propriétés. Ainsi le cuivre est insensible aux réactifs ordinaires comme l'était le fer, et il faut détruire le composé pour en découvrir la présence.

La cupro-cyanure de potassium précipite encore les solutions métalliques de différentes manières, et, pour en citer quelques exemples, le cuivre l'est en vert, le fer en jaune rouille, etc., et dans ces composés nouveaux le potassium est remplacé par le métal.

Malgré cette grande analogie de propriétés, il ne faut pas en conclure que les cupro-cyanures aient une composition identique avec celle des ferrocyanures, et nous verrons tout à l'heure qu'elle en diffère.

Parmi les chimistes qui se sont occupés de ces cyanures doubles, il faut nommer *L. Gueclin*, après lui *Itner* et les Anglais *Rodgers*. Tous ils ont préparé le cupro-cyanure de potassium avec le cyanure de cette base et de l'hydrate de cuivre. J'ai rejeté cette méthode comme compliquant le produit de cyanate, apporté par le cyanure, ainsi que de différents sels se décomposant facilement en produits ammonia-

caux. Tous ces corps rendent la préparation du cupro-cyanure d'autant plus difficile et sa composition plus variable.

Voici le moyen que je propose : On prend un sel de cuivre pur, et rien aujourd'hui n'est aussi facile, car le commerce nous offre du cuivre galvano-plastique qui est aussi pur qu'on peut le désirer. On convertit le métal en sulfate ou en chlorure, puis en hydrate d'oxide de cuivre au moyen d'un alcali caustique. Par le lavage on enlève tous le sel alcalin, de manière à n'avoir plus que l'oxide de cuivre hydraté. Cet oxide mis, avec un excès de potasse, reçoit un courant d'acide cyanhydrique jusqu'à ce qu'il soit dissout, et la liqueur est décolorée en totalité. Si l'on a soin de ne pas élever la température, on obtient un sel parfaitement blanc, d'une composition constante, et dont la cristallisation varie suivant le degré de concentration des liqueurs. On voit que la méthode que j'ai proposée ici n'est autre que celle que *Kuhlmann* employait à la préparation du cyanoferrure de potassium.

L'analyse du cupro-cyanure de potassium m'a donné les nombres :

	Équivalent.	Théorie.	Expérience.
Az^2, . . .	350	181	182
C^4, . . .	300	155	156
Cu^2, . . .	790	409	410
K, . . .	489	253	252
	1929	998	1000

De ces nombres on déduit la formule

$$Cu^2\,Cy,\ K\,Cy.$$

Je remarque ici que de la plupart des chimistes qui se sont occupés de la question, aucun n'est arrivé au même résultat que celui que je consigne ici.

Quelques-uns ont été amenés à des conclusions différentes sur la

composition du cupro-cyanure de potassium, conclusions que je m'explique très bien en examinant leur mode de préparation.

D'autres se sont bornés à décrire des méthodes défectueuses pour obtenir ce sel, et à donner les propriétés du corps dont ils n'ont pas fait l'analyse.

Le sel que j'ai étudié est blanc, anhydre, soluble dans l'eau, mais en petite proportion; si on la fait cristalliser dans le liquide il s'hydrate. Chauffé il se décompose à une température assez élevée, fond d'abord, puis répand une odeur prussique, prend une couleur brune et finit par se décomposer. Lorsqu'on jette quelques cristaux de ce sel dans l'eau il perd sa transparence, le liquide surnageant possède la propriété de précipiter la solution métallique comme nous l'avons dit. Le sel opaque finit par se dissoudre si on élève la température, et cristallise par le refroidissement. L'action des acides et des alcalis est la même que sur les cyanoferrures de potassium.

J'ai voulu compléter l'étude des cuprocyanures par celle d'un des précipités qu'ils peuvent former, et j'ai analysé celui que le cuprocyanure d'ammonium forme avec un sel de cuivre.

Cuprocyanure de cuivre ammoniacal.

Aussitôt que les deux liqueurs sont en présence le précipité apparaît. Jaune d'abord il passe insensiblement au vert; mais une chose remarquable c'est qu'il y a en même temps dégagement de cyanogène. Aucun des précipités que j'ai pu former ne m'ayant conduit à un pareil résultat, j'ai dû m'en étonner tout d'abord et faire l'analyse du sel, pour me rendre compte du mode de décomposition du cuprocyanure.

Le précipité a été recueilli sur le filtre et lavé à la manière ordinaire, puis desséché dans le vide. Par les alcalis fixes il dégageait de l'ammoniaque et se décomposait par les acides à la manière des cyanures doubles insolubles.

L'analyse que j'en ai faite m'a conduit aux nombres

	Équivalent.	Théorie.	Expérience.
Cu^5, . . .	1975	600	595
C^6, . . .	450	136	139
Az^4, . . .	700	213	218
H^5, . . .	62,5	19	17
O, . . .	100	32	31
	3287,5	1000	1000

De ces nombres j'ai déduit la formule

$$2\,(Cu^2\,Cy),\ Cu\,Az\,H^4\,Cy,\ HO.$$

Il nous reste maintenant à expliquer par les équations chimiques la décomposition du cuprocyanure d'ammonium, le dégagement de cyanogène et la formation du composé dont nous venons d'indiquer la formule. Nous supposons au sel d'ammonium la même composition qu'au sel de potassium, ils doivent être identiques, s'ils en diffèrent ce ne peut être que par les équivalents d'eau qui n'interviennent pas dans la réaction, et nous n'avons pas cru devoir en faire l'analyse. En supposant donc l'identité de composition la réaction s'explique facilement :

$$\begin{aligned} & 2\,(Cu^2\,Cy,\ Az\,H^4\,Cy) + Cu\,O\,SO^3,\ aq. \\ = {} & 2\,(Cu^2\,Cy),\ Cu\,Az\,H^4\,Cy,\ HO, \\ + {} & Az\,H^4\,O,\ SO^3, \\ + {} & Cy. \end{aligned}$$

Telles sont les considérations que j'avais à présenter sur les cuprocyanures. Je regrette que le temps et les circonstances ne m'aient pas permis de pousser plus loin des recherches qui auraient pu offrir de l'intérêt; je regrette surtout de ne pouvoir donner ici l'analyse et les propriétés d'un corps nouveau obtenu dans une des réactions que j'ai indiqué et qui, selon toutes les apparences, se rapproche de

la eomposition des alcalis végétaux azotés. Si un jour je parviens à le produire plus abondamment, je me réserve de lc faire connaître.

Récapitulons les faits nouveaux de ee travail, qui en sont la partie essentielle, et présentons-les sous forme d'un résumé suecinct.

1° J'ai fait connaître quelques combinaisons de l'ammoniaque avec certains cyanoferrures, qui sont deux cyanures doubles de fer et de cuivre eontenant une proportion différente d'ammoniaque; j'ai dit que certains autres métaux étaient susceptibles de former des sels analogues. Je me suis aussi arrêté au bleu de Prusse pour faire connaître une combinaison de ee corps avec le gaz alcalin. Voici la composition de ces sels :

I. $Fe\,Cy,\ 2\,Cu\,Cy,\ 2\,Az\,H^3,\ HO.$
II. $Fe\,Cy,\ 2\,Cu\,Cy,\ 4\,Az\,H^3,\ HO.$
III. $3\,Fe\,Cy,\ 2\,Fe^2\,Cy^3,\ 3\,Az\,H^3,\ 9\,HO.$

2° Passant à la classe des eyaniferrures, j'ai dit que l'ammoniaque ne s'y combinait pas, en indiquant toutefois le mode de décomposition que eet alcali leur fait subir.

3° Enfin j'ai signalé la véritable composition du cuproeyanure de potassium, si éloignée de celle du ferrocyanure de la même base. De plus j'ai indiqué la réaetion de l'un des sels de eette série de eyanures doubles sur un sel métallique, en m'appuyant sur la composition élémentaire du préeipité.

En terminant je prie M. Barreswil de reeevoir ici publiquement mes sineères remerciements pour les excellents eonseils qu'il m'a si souvent donnés. Je le remercie surtout de m'avoir fait oublier qu'il était mon maître, et de m'avoir habitué à ne le jamais regarder que comme un ami.

SYNTHÈSES

DE PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES

A L'ÉCOLE DE PHARMACIE.

SIROP DES CINQ RACINES.

SYRUPUS CUM QUINQUE RADICIBUS COMPOSITUS.

℞	Racines sèches d'Ache (*Apium graveolens*). .	62,5
	—— de Fenouil (*Fœniculum dulce*) . . .	62,5
	—— de Persil (*Apium petroselinum*). . .	62,5
	—— d'Asperge (*Asparagus officinalis*) . .	62,5
	—— de petit Houx (*Ruscus aculeatus*). .	62,5
	—— Sirop simple (*Syrupus simplex*). . .	1875

Coupez les racines en tranches minces, et faites-les infuser dans 1125 grammes d'eau bouillante; au bout de douze heures passez sans expression, et conservez la liqueur dans un lieu frais. Faites une seconde infusion des racines avec 2 kilogrammes d'eau; passez avec une légère expression; décantez la liqueur, mélangez-la au sirop de sucre; portez sur le feu, et tenez en ébullition jusqu'à ce que le sirop ait perdu en poids une quantité égale au poids de la première infusion; ajoutez-y rapidement celle-ci, et passez.

GELÉE DE LICHEN D'ISLANDE.

GELATINA CUM LICHENE ISLANDICO.

℞ Lichen d'Islande (*Physcia islandica*). . . . 128
Sucre (*Saccharum album*). 250
Colle de poisson incisée (*Ichthyocolla*). . . . 8

Faites chauffer le lichen préalablement privé de son principe amer en le plongeant à trois reprises dans de l'eau froide dont on élève à chaque fois la température jusqu'à 60 degrés avec une suffisante quantité d'eau, et entretenez la liqueur à l'ébullition pendant une heure pour avoir une solution très concentrée; passez avec expression; laissez déposer la liqueur et décantez; remettez-la sur le feu; ajoutez-y le sucre et la colle de poisson que vous aurez ramollie par une macération préalable dans 62 grammes d'eau froide; remuez continuellement jusqu'à ce que la liqueur entre en ébullition; à partir de ce moment entretenez une ébullition douce jusqu'à ce que la matière soit assez concentrée pour se prendre en gelée par le refroidissement; enlevez alors la pellicule qui se sera formée à la surface, et coulez la gelée dans un pot que vous porterez dans un lieu frais.

EXTRAIT ALCOOLIQUE DE VALÉRIANE.

EXTRACTUM VALERIANÆ ALCOOLE PARATUM.

℞ Racine de Valériane (*Valeriana officinalis*). . . 1000
Alcool à 21° Cart. (56 cent.) (*Alcool*). 3500

Réduisez la Valériane en poudre demi-fine; humectez-la avec une livre de l'alcool prescrit; tassez-la convenablement entre deux diaphragmes dans un cylindre en étain; après douze heures lessivez avec le reste de l'alcool; quand la dernière portion d'alcool aura pénétré dans la poudre, tenez celle-ci couverte par une couche

d'eau, et arrêtez l'opération aussitôt que le liquide qui s'écoulera fera naître un précipité en tombant dans les premières liqueurs.

Distillez les teintures alcooliques au bain-marie pour en retirer toute la partie spiritueuse, et achevez l'évaporation au bain-marie jusqu'en consistance d'extrait.

VIN D'OPIUM COMPOSÉ.

(*Laudanum liquide de Sydenham.*)

VINUM CUM OPIO COMPOSITUM.

℞	Opium choisi et coupé en morceaux (*Opium electum*)	64
	Safran incisé (*Crocus sativus*).	32
	Cannelle concassée (*Laurus cinnamomum*). . .	4
	Girofles concassés (*Caryophyllus arom.*). . . .	4
	Vin de Malaga (*Vinum malacense*).	500

Mettez le tout dans un matras; faites macérer pendant quinze jours; passez, exprimez fortement, et filtrez.

N. B. 20 gouttes de ce médicament pèsent 8 décigrammes et représentent 5 centigrammes d'extrait d'opium.

ACIDE CYANHYDRIQUE.

(*Acide prussique médicinal.*)

ACIDUM CYANHYDRICUM AQUA DILUTUM.

℞	Cyanure de mercure (*Cianuretum hydrargyricum*).	64
	Acide chlorhydrique (*Acidum chlorhydricum*). .	42

Réduisez le cyanure en poudre, et introduisez-le dans une petite cornue de verre tubulée et placée sur un fourneau. Adaptez au col de cette cornue un tube de 0^{m}, 35 environ de longueur sur 15^{mm} de diamètre. Remplissez la première moitié de ce tube avec des fragments de carbonate de chaux (marbre) et l'autre avec du chlorure de calcium. A ce premier tube, qui doit être disposé sur un support

presque horizontalement, ajoutez-en un deuxième d'un plus petit diamètre courbé à angle droit, et plongeant jusqu'aux deux tiers dans un tube gradué, entouré d'un mélange de sel marin et de glace pilée.

L'appareil étant disposé et les jointures bien lutées, versez par la tubulure de la cornue l'acide chlorhydrique ; bouchez, laissez réagir à froid pendant quelques instants, puis chauffez graduellement et avec précaution pour que la réaction soit lente et successive. Lorsqu'elle sera terminée il faudra promener à distance un charbon ardent dans toute la longueur du gros tube, afin d'en chasser l'acide cyanhydrique qui pourrait s'y être condensé.

On enlevera ensuite le tube gradué ; on examinera jusqu'à quelle hauteur s'élève le liquide, et l'on y ajoutera six fois autant d'eau distillée en volume. Si on n'avait pas de tube gradué à sa disposition; on peserait l'acide et on le mélangerait de 8,5 fois son poids d'eau, mais il faut avoir dans ce cas la précaution préalable de tarer à l'avance l'éprouvette vide et munie d'un bon bouchon, afin de ne pas se trouver exposé à la vapeur hydrocyanique pendant la pesées Cet acide est excessivement délétère. On doit le conserver dans de. flacons bouchés à l'émeri et le placer à l'abri de la lumière. On emploie généralement à cet usage des flacons en verre bleu.

ACIDE SUCCINIQUE IMPUR.

(*Sel volatil de Succin.*)

ACIDUM SUCCINICUM PYROGENÆUM.

℞ Succin (*Succinum*) 1000

Introduisez-le dans une cornue de grès ou de verre lutée à laquelle seront adaptés une allonge et un récipient en verre. Chauffez modérément, le succin fondra, se boursoufflera, et dégagera des vapeurs abondantes épaisses. En même temps il se condensera dans l'allonge et le récipient sous forme de cristaux une certaine quantité d'acide succinique imprégué d'eau et d'une matière huileuse ; enlevez avec une plume cet acide succinique avant qu'il soit délayé et entraîné par une trop grande quantité d'huile ; continuez ainsi en ménageant le feu tant qu'il se produira des cristaux d'acide succinique ; changez le récipient lorsqu'il ne s'en produira plus et

poussez le feu plus vivement : la masse cessera de se boursouffler, la distillation marchera rapidement, et vous recueillerez une huile volatile particulière ; continuez ainsi jusqu'à ce qu'il ne se produise plus rien.

Le premier produit obtenu est de l'acide succinique impur; en cet état on l'appelait autrefois *Sel volatil de succin.*

PROTO-ACÉTATE DE MERCURE.

(*Terre foliée mercurielle.*)

ACETAS HYDRARGYROSUS.

℞ Proto-nitrate de mercure cristallisé (*Nitras hydrargyrosus*). 60
Acétate de soude (*Acetas sodicus*). . . . . Q. S.

Dissolvez le nitrate de mercure dans trois à quatre fois son poids d'eau légèrement acidulée ; faites d'une autre part une dissolution d'acétate de soude marquant 15 degrés environ à l'aréomètre.

Versez peu à peu l'acétate de soude dans le nitrate de mercure jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; mettez un léger excès d'acétate de soude afin d'être certain qu'il ne reste point de nitrate mercureux en solution; réunissez le précipité; lavez-le avec un peu d'eau distillée froide; faites égoutter, et séchez à l'abri de la lumière.

ACÉTATE D'AMMONIAQUE LIQUIDE.

(*Esprit de Mindererus.*)

ACETAS AMMONICUS AQUA SOLUTUS.

℞ Acide acétique (*Acidum aceticum*) à 3°. . . . 500
Carbonate d'ammoniaque (*Carbonas ammonicus*). . Q. S.

Chauffez légèrement l'acide acétique ; ajoutez-y par petits fragments le carbonate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il y en ait un léger

exeès; filtrez et conservez dans un flacon bien bouché. 1000 parties d'acide acétique à 3 degrés exigent 60 à 70 de carbonate d'ammoniaque pour leur saturation ; la liqueur saturée marque 5 degrés à l'aréomètre.

Le médicament employé autrefois sous le nom d'esprit de Mindererer ou de Mindererus n'était autre que l'acétate d'ammoniaque liquide , mais impur : on le préparait avec le vinaigre distillé et le sel volatil de corne de cerf.

IODURE DE SOUFRE.

(*Sulfure d'iode.*)

IODURETUM SULFURIS.

℞	Iode (*Iodum*).	64
	Soufre sublimé (*Sulfur sublimatum*). . . .	12

Broyez ensemble l'iode et le soufre dans un mortier de verre, de porcelaine ou de marbre, pour les mélanger exactement; introduisez le mélange dans une cornue de verre placée sur un triangle, dans un fourneau à réverbère. Mettez sous la cornue quelques charbons allumés, de manière à chauffer légèrement la masse sans la mettre en fusion. La couleur se foncera peu à peu ; quand cet effet se sera opéré jusqu'à la partie supérieure de la matière, augmentez le feu de manière à mettre l'iodure en fusion; quand il sera fondu, inclinez successivement la cornue en divers sens, pour introduire dans la masse les portions d'iode qui se sont volatilisées et condensées sur les parois supérieures; laissez refroidir la cornue; cassez-la, et conservez l'iodure dans des flacons bien bouchés.